

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004016

International filing date: 02 March 2005 (02.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-059156
Filing date: 03 March 2004 (03.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 June 2005 (09.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

19.5.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 9 1 5 6
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 5 9 1 5 6

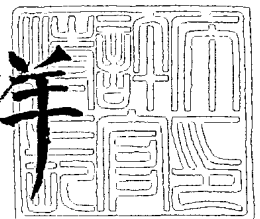
出 願 人 新日本製鐵株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 5 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 04P00077
【提出日】 平成16年 3月 3日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C01B 33/037
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部
 内
 【氏名】 近藤 次郎
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部
 内
 【氏名】 岡澤 健介
【特許出願人】
 【識別番号】 000006655
 【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100072349
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 八田 幹雄
 【電話番号】 03-3230-4766
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110995
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 奈良 泰男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100111464
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 齋藤 悦子
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114649
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宇谷 勝幸
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124615
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤井 敏史
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001719
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

不純物としてホウ素を含有する金属シリコンを融点以上 2 2 0 0 ℃以下に加熱して熔融状態とした後、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を該熔融シリコンに添加することで、スラグを形成すると共に、シリコン中のホウ素を除去することを特徴とするシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項 2】

形成したスラグを排出する請求項 1 記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項 3】

二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を熔融シリコンに添加してから、形成したスラグを排出するまでの間隔が 5 分以上である請求項 2 記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項 4】

二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を同時に添加する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項 5】

二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の添加を別々に行う請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項 6】

前記添加の間隔が 3 0 分以内である請求項 5 記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項 7】

二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の添加を 2 回以上に分けて行う請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項 8】

既に形成されたスラグを排出した後に、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の新たな添加を行う請求項 7 に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項 9】

二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を熔融シリコンに添加してから、形成したスラグを排出するまでの間隔が 5 分以上である請求項 8 に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項 1 0】

二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を添加しスラグ形成後スラグを排出するプロセスを複数回実施する請求項 8 に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項 1 1】

二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を添加しスラグ形成後スラグを排出するプロセスを複数回実施するシリコンからのホウ素除去方法において、途中、熔融シリコン中のホウ素濃度が 1 質量 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 0 に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項 1 2】

二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の添加量が、形成するスラグで熔融シリコン表面を完全に覆わない量である請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項 1 3】

添加する二酸化珪素中の珪素のモル数が、アルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体のアルカリ元素のモル数の0.05～20倍である請求項1～12のいずれか1項に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項14】

アルカリ金属の炭酸塩及び該炭酸塩の水和物のアルカリ元素が、リチウム、ナトリウム、又はカリウムの1種又は2種以上である請求項1～13のいずれか1項に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項15】

アルカリ金属の炭酸塩及び該炭酸塩の水和物が、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、又はこれらの水和物の1種又は2種以上である請求項14に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【請求項16】

生成するスラグの粘性を高める添加剤をさらに添加する請求項1～15のいずれか1項に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコンからのホウ素除去方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属シリコンからホウ素（B）を簡便な方法により除去する方法に関するものであり、得られたシリコンは、ホウ素以外の不純物をさらに除去することにより、太陽電池の原料として使用することができる。

【背景技術】

【0002】

太陽電池に使用されるシリコンは、一般に 99.9999% 程度の純度が必要とされ、各種金属不純物は 0.1 質量 ppm 以下、又、B は少なくとも 0.3 質量 ppm 以下、好ましくは 0.1 質量 ppm 以下であることが要求される。この純度を満たすシリコンとしては、シーメンス法で得られる半導体用シリコン、即ち、シリコン塩化物を蒸留後熱分解して得られる高純度シリコンがある。しかしながら、このシーメンス法は、コストが高く、大量にシリコンを必要とする太陽電池には不向きである。

【0003】

安価なシリコンとしては、アーク炉を使用し珪石をカーボンで還元して得られる金属シリコンがあるが、純度は通常 98% 程度であり、Fe、Al、Ca 等の各種金属不純物と、シリコンのドーパントとしても使用される P、B 等が含まれている。このため、このままでは、太陽電池の原料に使用することは不可能である。そこで、この安価な金属シリコンを精製し、太陽電池に使用しようとする試みが多く為されてきた。

【0004】

金属シリコンに含有される不純物の内、Fe、Al、Ca 等の各種金属不純物は、一方向凝固法で除去することができる。即ち、シリコン融液が固化する際に、共存する融液シリコンに金属不純物は多く分配し、固化したシリコンにはわずかしき取り込まれないという現象を使用した精製方法である。「固相シリコン中の不純物濃度／液相シリコン中の不純物濃度」は、偏析係数と呼ばれるが、Fe、Al、Ca 等の各種金属不純物では、偏析係数が 1 よりはるかに小さいため、この一方向凝固法でシリコンから除去できる。つまり、最後に固化する部分にこれら不純物を濃縮することにより、他の大部分のシリコンからこれら不純物を除去できる。

【0005】

また、金属シリコン中の蒸気圧の大きい不純物は、例えば、P、Ca、Na 等は、減圧下でシリコンを溶解することにより、即ち、真空溶解法により、シリコンから除去することができる。

【0006】

これらに対し、B は、偏析係数が 1 に近く、蒸気圧も小さいので、上記の方法では除去することが困難である。これに対し、種々の方法が提案されている。

【0007】

（特許文献 1）には、シリコンを酸洗浄する方法、真空溶解法、一方向凝固法と共に、スラグ精錬法によるシリコンからの B 除去方法が開示されている。これによると、抽出用溶解物、詳しくは合計 10 kg の $\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{SiO}_2$ から成るスラグと 5 kg のシリコンを 1450～1500℃ で共に溶解し、シリコン中のホウ素を 30 質量 ppm から 8 質量 ppm に低下できる。しかしながら、B の低下率は小さく、処理後も B 含有量が多いので、太陽電池に使用するシリコンとしては不十分である。また、スラグ精錬法では、熔融シリコン中の B がスラグに吸収除去されるわけであるが、上記組成のスラグでは B 分配比（熔融スラグ中の B 濃度／熔融シリコン中の B 濃度）が 1.375 と小さく、何度もスラグ精錬法を繰り返さなければならないという不都合がある。例えば、シリコン中の B 濃度が 10 質量 ppm で、上記実施例と同じくシリコンの 2 倍量の上記スラグを用いた場合には、使用するスラグ中に B が全く含有されていないとしても、3 回スラグ精錬を行わねば、B は 0.3 質量 ppm 以下にはならない。さらに、通常は、使用するスラグ中に

少なくとも数質量 ppm 程度の B は含有されており、スラグはシリコンの同量以下程度しか使用しないので、スラグ精錬回数はさらに多くなる。

【0008】

(特許文献 2) には、アルカリ土類金属又はアルカリ金属酸化物の一方又は両方を含有するスラグ又はスラグ成分と粉碎した粗製シリコン (金属シリコンと同等純度) を熔融前に強く混合した後に熔融するスラグ精錬法が記載されている。しかしながら、一般に原料の粗製シリコンを粉碎するには相当のコストを要するし、また、粉碎の際に汚染が発生する場合も多い。さらに、強く混合することも相当のコストを要する。また、この精錬を繰り返し行う際には、そのたびにシリコンを粉碎し、スラグとの混合を実施せねばならず、非常に手間がかかることとなる。このような理由から、工業プロセスにおいては、粉碎工程及び混合工程を含むプロセスは好ましくない。さらに、(特許文献 2) の実施例によると、最終的に得られたシリコン中の B 濃度は 1 質量 ppm であり、太陽電池に使用するシリコンとしては不十分である。

【0009】

(特許文献 3) には、金属シリコンにフラックス (スラグ) を添加し、酸化性ガスを吹き込むスラグ精錬法が開示されている。この方法では、スラグの高塩基度と高酸素分圧を同時に実現でき、シリコン中の B を効率よく除去できるとされている。スラグ中の塩基成分としては CaO 、 CaCO_3 、 Na_2O が挙げられており、実施例には、B は初期濃度の 14 質量 ppm から 7.6 質量 ppm まで低下したことが記載されている。しかしながら、熔融シリコン中にガスを吹き込むことはかなり困難であり、特に、ガス吹き込みのための実用的なノズルを構成する材質として適切なものが無い。また、最終的に得られたシリコン中の B 濃度も 7.6 質量 ppm と、太陽電池に使用するシリコンとしては不十分である。

【0010】

また、(非特許文献 1) にも、スラグ精錬の方法が述べられている。使用されたスラグは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ であり、このスラグを予め 1700°C (1973K) で製造後、初期 B 濃度が高い金属シリコン浴に投入し、スラグ精錬を行っている。この際の B 分配比は最高で 3.5 であり、それまでの B 分配比の最高値の 2.2 程度より向上したことが述べられている。しかしながら、B 分配比が 3.5 程度では、原理的に、シリコン中の B 濃度を 0.4 質量 ppm 程度までしか下げることができず、太陽電池に使用するシリコンの製造は困難である。これは、後述するように、使用するスラグ中の B 濃度を「ゼロ」にはできず、1～数質量 ppm 程度は必ず含有しているからである。

【0011】

さて、スラグ精錬が一般的に実施されている工業プロセスとしては製鉄プロセスがあるが、B 酸化物は鉄の酸化物よりはるかに安定であるので、製鉄プロセスにおいては鉄を酸化させずに B を酸化し、生成した B 酸化物をスラグに吸収させる方法で容易に除去することができる。これに対し、B 酸化物とシリコン酸化物の安定性はほぼ同じであり、B を酸化しスラグに吸収させようとすると、シリコンも酸化されてしまう。このように、シリコンと鉄では特性が大きく異なるので、製鉄プロセスでのスラグ製錬技術をそのままシリコンに応用するのは不可能である。

【0012】

スラグ精錬以外の方法でシリコン中の B 除去する方法として、シリコン中の B を酸化し、これを気化させシリコンから除去する方法も考案されている。ただ、上で述べた理由により、B を酸化する際にシリコンも酸化されるので、下記に示すどの方法であれ、シリコン回収率が低下するという問題がある。

【0013】

(特許文献 4) には、プラズマガスに H_2O ガス又は O_2 、 CO_2 等の酸化性ガス及び CaO 、 SiO_2 等の酸素含有物質を添加することにより、B 等を有利に除去する方法が開示されている。実施例によると、B は初期の 8.0 質量 ppm から 0.2 質量 ppm まで低下している。

【0014】

(特許文献5)にも、プラズマジェットに水蒸気、シリカ(SiO_2)を添加し、シリコンを精製する方法が開示されている。実施例によると、Bは初期の17質量ppmから1.0質量ppmまで低下している。

【0015】

(特許文献6)には、熔融シリコンと上部の電極の間にアークを発生させ、容器内に不活性ガス、好ましくは酸化性ガスを吹き込むことによるB除去法が開示されている。

【0016】

また、プラズマやアークではないが、特殊なトーチを利用する方法としては、(特許文献7)、(特許文献8)に、酸素-水素トーチに水蒸気、 SiO_2 を添加し、熔融シリコンを精製する方法、さらには SiO_2 の他に CaO 、 BaO 、 CaF_2 を添加し、熔融シリコンを精製する方法が開示されている。

【0017】

プラズマ、アーク、特殊なトーチを使用せず、Bを酸化ガスとして除去する方法としては、(特許文献9)に、底部にガス吹き込み羽口を有するシリカを主成分とする容器内でシリコンを溶解し、羽口から Ar もしくは H_2 ガス又はこれらの混合ガス、好ましくは酸化性ガスの H_2O 、 CO_2 又は O_2 の一種以上をさらに混合し、吹き込む方法が開示されている。この方法では、Bは酸化物ガスの形で除去されると考えられている。また、原料シリコン中のB濃度が高い場合には、羽口から吹き込まれるガスに、 SiO_2 、 CaO 、 CaCl_2 、 CaF_2 の1種以上の混合物を添加すると、B除去が有利であることも記載されている。実施例によると、Bは初期の25質量ppmから5質量ppmまで低下している。

【0018】

(特許文献10)には、1400℃以下で分解し、 H_2O 又は CO_2 の一方又は両方を発生する1種又は2種以上の固体を、キャリアガスと共に熔融シリコン浴中に吹き込むB除去法が開示されている。この方法では、 Ca(OH)_2 、 CaCO_3 、 MgCO_3 が使用されており、Bは酸化物ガスとなり、キャリアガスと共に排出されると記載されている。また、実施例には、シリコン中のB濃度は1ppm以下に低下したと記載されている。

【0019】

(特許文献11)には、塩化物を添加し塩化ホウ素を生成させ、Bを除去する方法が開示されている。例えば、 CaCl_2 、 CaO 、 SiO_2 を用い、B濃度を初期の17質量ppmから5質量ppmまで低下させている。

【0020】

以上の従来のスラグを利用した精錬方法をここでまとめてみる。

【0021】

第一のグループは、熔融シリコン中のBをスラグに吸収・分配させ、シリコン中のBを下げる方法である。この中には、溶解前に予めシリコンとスラグ成分を粉碎・混合する方法や、スラグの他に酸化性ガスを導入する方法も含まれる。

【0022】

第二のグループは、プラズマ、アーク、特殊なトーチを利用し、酸化性ガス又は SiO_2 、さらには CaO 、 BaO 、 CaF_2 の一種以上を添加し、Bを酸化物とし、気化させ、除去する方法である。

【0023】

第三のグループは、プラズマ等は利用せずに、 Ar もしくは H_2 好ましくは酸化性ガスの H_2O 、 CO_2 又は O_2 の一種以上を熔融シリコンに吹き込む方法、さらには、 SiO_2 、 CaO 、 CaCl_2 、 CaF_2 の1種以上も添加する方法、キャリアガスと共に1400℃以下で分解し、 H_2O 又は CO_2 の一方又は両方を発生する1種又は2種以上の固体を、熔融シリコン浴中に吹き込む方法である。また、塩化物の使用を主眼とする方法もある。

- 【特許文献1】 特開昭56-32319号公報
- 【特許文献2】 特開昭58-130114号公報
- 【特許文献3】 特開203-12317号公報
- 【特許文献4】 特開平4-130009号公報
- 【特許文献5】 特開平4-228414号公報
- 【特許文献6】 特開平5-246706号公報
- 【特許文献7】 米国特許5972107号明細書
- 【特許文献8】 米国特許6368403号明細書
- 【特許文献9】 特開平4-193706号公報
- 【特許文献10】 特開平9-202611号公報
- 【特許文献11】 WO89/02415号公報
- 【非特許文献1】 棚橋、他、資源と素材、Vol. 118、p. 497-505 (2002)

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0024】**

第一グループのslagを利用したB除去方法においては、通常利用されるslag又はslag原料には、Bが1～数質量ppm程度含有されている。実験室的には、slag自体を精製し、極めて高純度なBの少ないslagを得ることは、不可能でないかもしれないが、工業的には、Bをほとんど含有しないslagを入手することは不可能である。このため、シリコンにslagを添加すること自体が、シリコンを汚染することとなり、slagへのB吸収・分配だけでは、シリコン中のBを十分に下げることは不可能となる。例えば、slag中のBが1.5ppmであり、B分配比が、(非特許文献1)に記載されているこれまでの最高値の3.5で、極めて多数回のslag精錬(slagへのB吸収・分配)を繰り返して行っても、0.43質量ppm($1.5/3.5=0.43$)以下にBを下げることは、原理的に不可能である。もし、非常に高いB分配比が実現できれば、シリコン中のBをさらに下げることができるが、現在までのslag精錬で得られているB分配比で、上記の条件では0.4質量ppm程度が限界である。この理由から、第一グループの方法のみでは太陽電池用シリコンを製造することは現状では困難である。

【0025】

第二グループのプラズマ等を使用する方法は、Bを気化除去できるので、第一グループの方法のような原理的な困難は無いが、装置が大がかりなためコストがかかり、工業的には好ましくない。

【0026】

第三グループは、ガスと共にslag原料を吹き込む方法であるが、熔融シリコンは、非常に反応性に富むので、ガス導入部分として羽口とかノズルを有する構造は、腐食・破壊の原因となり、工業的に好ましくない。また、塩化物の使用を主眼とする方法は、塩化物を含有したガスが発生するため、相当の排ガス処理が必要となり、やはり工業的に好ましくない。

【0027】

また、第一グループの方法と同じく、第二グループ、第三グループの方法においても、B分配比が低いという問題があった。

【0028】

本発明においては、以上の問題を解決するため、slag精錬におけるB分配比を高める方法を提供する。さらに、羽口もノズルも有しない極簡単な炉を使用し、slagへのB吸収・分配と、Bの気化除去を同時に行える方法を提供する。

【課題を解決するための手段】**【0029】**

本発明の構成は次の通りである。

【0030】

(1) 不純物としてホウ素を含有する金属シリコンを融点以上 2 2 0 0℃以下に加熱して溶融状態とした後、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を該溶融シリコンに添加することで、スラグを形成すると共に、シリコン中のホウ素を除去することを特徴とするシリコンからのホウ素除去方法。

【0 0 3 1】

(2) 上記(1)にて、形成したスラグを排出するシリコンからのホウ素除去方法。

【0 0 3 2】

(3) 上記(2)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を溶融シリコンに添加してから、形成したスラグを排出するまでの間隔が5分以上であるシリコンからのホウ素除去方法。

【0 0 3 3】

(4) 上記(1)～(3)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を同時に添加するシリコンからのホウ素除去方法。

【0 0 3 4】

(5) 上記(1)～(3)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の添加を別々に行うシリコンからのホウ素除去方法。

【0 0 3 5】

(6) 上記(5)にて、前記添加の間隔が30分以内であるシリコンからのホウ素除去方法。

【0 0 3 6】

(7) 上記(1)～(6)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の添加を2回以上に分けて行うシリコンからのホウ素除去方法。

【0 0 3 7】

(8) 上記(7)にて、既に形成されたスラグを排出した後に、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の新たな添加を行うシリコンからのホウ素除去方法。

【0 0 3 8】

(9) 上記(8)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を溶融シリコンに添加してから、形成したスラグを排出するまでの間隔が5分以上であるシリコンからのホウ素除去方法。

【0 0 3 9】

(10) 上記(8)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を添加しスラグ形成後スラグを排出するプロセスを複数回実施するシリコンからのホウ素除去方法。

【0 0 4 0】

(11) 上記(10)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を添加しスラグ形成後スラグを排出するプロセスを複数回実施するシリコンからのホウ素除去方法において、途中、溶融シリコン中のホウ素濃度が1質量ppm以下であるシリコンからのホウ素除去方法。

【0 0 4 1】

(12) 上記(1)～(11)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩およびアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の添加量が、形成するスラグで溶融シリコン表面を完全に覆わない量であるシリコンからのホウ

素除去方法。

【0042】

(13) 上記(1)～(12)にて、添加する二酸化珪素中の珪素のモル数が、アルカリ金属の炭酸塩およびアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方中のアルカリ元素のモル数の0.05～20倍であるシリコンからのホウ素除去方法。

【0043】

(14) 上記(1)～(13)にて、アルカリ金属の炭酸塩及びアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方のアルカリ元素が、リチウム、ナトリウム、又はカリウムの1種又は2種以上であるシリコンからのホウ素除去方法。

【0044】

(15) 上記(14)にて、アルカリ金属の炭酸塩及びアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方が、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、又はこれらの水和物の1種又は2種以上であるシリコンからのホウ素除去方法。

【0045】

(16) 上記(1)～(15)にて、生成するスラグの粘性を高める添加剤をさらに添加するシリコンからのホウ素除去方法。

【0046】

本発明の主構成は次の通りである。

【0047】

本発明の主構成は、熔融シリコンに二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩の両方を直接添加し、生成したスラグにBを吸収・分配させ、さらに、この際に、かなりの量のBを気化除去し、しかる後にシリコンとスラグを分離する方法である。この方法においては、ガス吹き込みは不要であり、従って、炉に羽口とかノズルを設置する必要はなく、極単純な炉で本発明を実施することができる。また、アルカリ金属の炭酸塩の代わりに該炭酸塩の水和物を使用することも可能であり、水和物使用の場合に特徴的な利点もある。

【0048】

ここで、本発明の主構成の重要な点は、次の二点である。

【0049】

第一には、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩をそのまま熔融シリコンに添加する点であり、予め二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩を処理しスラグ化しないことである。例えば、先に引用した(非特許文献1)には、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ の組成のスラグを予め 1700°C (1973K)で製造後、初期B濃度が高い金属シリコン浴に投入し、スラグ精錬を行っている。本発明においては、実施例と比較例でも指摘するが、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩をそのまま熔融シリコンに添加することが重要であり、この方法によると、B分配比として5～10以上の極めて高い値が得られ、Bを0.1質量ppm以下にすることができる。もし、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩を予めスラグ化すると、B分配比は2程度であり、従来技術と比べ同一レベルに留まる。また、Bを気化させる作用も、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩をそのまま熔融シリコンに添加した時のみに発揮される。さて、本発明の二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩をそのまま熔融シリコンに添加する方法が今まで試されなかった理由であるが、想像するに、本発明の方法ではかなり激しい反応が生じると想像されるので、敬遠されたと考えられる。本発明者らも実験前はそうのように想像したが、実際はそれほど激しい反応でもないことが確認された。

【0050】

また、アルカリ金属の炭酸塩の代わりに、アルカリ金属の炭酸塩の水和物を使用した場合には、反応が若干激しくなるものの、B分配比がさらに向上する利点がある。

【0051】

第二に重要な点は、二酸化ケイ素の添加が不可欠な点である。例えば、先に引用した(特許文献10)には、 1400°C 以下で分解し、 H_2O 又は CO_2 の一方又は両方を発生

する1種又は2種以上の固体を、キャリアガスと共に熔融シリコン浴中に吹き込むB除去方法が開示されている。この(特許文献10)の方法は、ノズル等を使用し、固体を熔融シリコンに吹き込んでいるので、単純な添加が可能な本発明とは元々異なるし、また、アルカリ金属の炭酸塩への言及も無いが、本発明と決定的に異なる点は、二酸化ケイ素が添加されていない点である。本発明において、もし、二酸化ケイ素を添加せずアルカリ金属の炭酸塩のみを添加すると、アルカリ金属の炭酸塩の大部分はすばやく気化してしまい、スラグを形成することはほとんど無い。また、すばやく気化してしまうので、わずかに生成するかもしれないスラグにBを分配吸収させる働きや、Bを気化させる働きも大幅に失われてしまう。二酸化ケイ素と共にアルカリ金属の炭酸塩が添加された時のみ、スラグにBを分配吸収させる働きや、Bを気化させる働きが大きく発揮される。

【発明の効果】

【0052】

本発明により、極簡便な大気溶解炉を用い、熔融シリコンに二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩を投入するだけの簡便な方法で、Bを含有する安価な金属シリコンからBを0.3質量ppm以下まで、さらに0.1質量ppm以下まで除去することができる。本方法と一方向凝固法や真空溶解法を併用することにより、極めて安価に、金属シリコンを太陽電池に使用可能な高純度シリコンに精製することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0053】

本発明は、熔融シリコンに二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を直接添加し、生成したスラグにBを吸収・分配させると共に、この際に、かなりの量のBを気化除去し、しかる後にシリコンとスラグを分離する方法である。

【0054】

熔融シリコンの温度としては、シリコンの融点(1414℃)以上2200℃以下が好ましい。これよりも高温であると、熔融シリコンと添加する二酸化ケイ素及びアルカリ金属の炭酸塩等の水和物との反応が激しくなり、工業的に好ましくない。

【0055】

スラグとシリコンの分離は、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等の投入後、5分程度経過した後が良い。5分程度あれば、これらのスラグ原料とシリコンとの間である程度の反応は進行する。また、生産性の観点から、スラグ原料投入後2時間経過すれば、スラグを分離した方が良い。2時間程度経過すれば、反応はほぼ完了していると考えられるからである。

【0056】

二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等の添加方法は、熔融シリコンのルツボ上部から投入する方法で十分である。二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等は所定量を同時に投入すればよいが、装置上の都合等で若干の時間間隔が開いても良い。重要な点は、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等が共存する状態を造り出すことである。二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等は、徐々に反応しスラグを形成するが、この反応には数～30分程度を要するので、この時間内であれば両者の投入が別々であっても、未反応の二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等は熔融シリコンと共存することになる。この場合、未反応のまま共存した二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等の量に応じて、その後形成されたスラグへのB吸収効果やB気化効果が発現される。このように、効率の面から考えれば、両者の同時添加が最も好ましいが、不可欠というわけではない。また、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等の添加方法も投入に限るわけではなく、装置上の都合等があれば、吹き込み等の他の方法でも良い。

【0057】

本発明においては、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等から形成されたスラグへのB分配比(熔融スラグ中のB濃度/熔融シリコン中のB濃度)は、5～10以上と極めて高くなる。また、同時にB気化放散も生じるので、シリコンからのB除去効果は極めて高

くなる。この二つの現象が生じる理由については不明であるが、発明者らは、アルカリホウ素酸化物が効率よく形成されるためと考えている。例えば、アルカリ金属の炭酸塩として Na_2CO_3 を使用した場合には、 NaBO_2 が形成され、スラグ中に溶解する可能性を推定している。 NaBO_2 は安定な化合物であり、かつ、沸点が 1430°C 程度でシリコンの融点以上では十分な蒸気圧を有しているので、この NaBO_2 の形態で気化放散することは十分可能であると考えられる。したがって、本発明の二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等を同時に添加する方法が、熔融シリコン中の B を効率良くアルカリホウ酸化物に転化させる方法であると推定している。さらに、アルカリ金属の炭酸塩とその水和物を比較するならば、水和物を使用した場合の方が、若干分配比が高くなる。しかしながら、シリコンとの反応も若干激しくなるので、どちらを使用するか、又は、両方を使用するかは、装置構造・操業環境等から判断されるべきである。

【0058】

特筆すべきことは、本発明においては、熔融シリコン中のホウ素濃度が下がるほど、B 分配比が大きくなることである。このような効果は今まで全く報告されておらず、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等をスラグ原料として使用し、これら全てをそのままの形態で熔融シリコンに添加した場合に特徴的な効果であると考えられる。具体的には、熔融シリコン中のホウ素濃度が $5 \sim 10$ 質量 ppm 程度であると、B 分配比は $5 \sim 7$ 程度である。B 分配比が $5 \sim 7$ でも十分に大きい値であるが、熔融シリコン中のホウ素濃度が 1 質量 ppm 程度に下がると、B 分配比は 10 以上と極めて大きい値となる。つまり、シリコン中の B 除去が進めば進むほど、より一層 B 除去が容易になるわけで、本発明の極めて大きな長所である。

【0059】

これに関して、本発明者らは次のように推定している。B がアルカリホウ酸化物の形態でスラグに移行する可能性については先に指摘した通りであるが、添加した二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等は、B と反応し、アルカリホウ酸化物を形成すると共に、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等自身は、互いに反応し、アルカリ珪酸ガラスを形成する。これらのアルカリホウ酸化物とアルカリ珪酸ガラスを形成する反応速度が一定の比を有しているならば、この比によって、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等の添加量の内の限られた量しかアルカリホウ酸化物は生成されない。このため、B 濃度が高い場合には、アルカリホウ酸化物の生成量にある上限値が出現する可能性がある。これに対し、B 濃度が低い場合には、アルカリホウ酸化物とアルカリ珪酸ガラスを形成する反応速度が一定の比を有していても、シリコン中の全 B 量に対し十分な割合の B をアルカリホウ酸化物に転化できるので、B 分配比が大きくなると考えられる。このように考えれば、熔融シリコン中のホウ素濃度が下がるほど B 分配比が大きくなることは説明できる。さらに、この推定から分かるように、シリコン中のホウ素濃度が 1 質量 ppm 程度で、B 分配比が 10 以上と極めて大きくなる現象は、アルカリホウ酸化物が生成する本発明特有の現象と考えられる。

【0060】

二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等の投入回数には特段の制限は無く、1 回又は 2 回以上でも良い。1 回毎の投入量、また、投入の総量にも特段の制限は無いが、原料となる金属シリコン中に含有される B 量、最終的に到達したいシリコン中の B 量と、B 分配比と後述する B 気化放散量から決めることができる。当然、適当な回数だけ二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等を投入し、そこでスラグを排出し、再びスラグ原料の投入操作を行っても良い。シリコンに対し十分な量の二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等を 1 回だけ投入し、シリコン中のホウ素濃度が所定値に低下することもできるが、できれば、スラグ原料の投入とスラグ排出の一連の精錬を複数回繰り返す方が良い。そして、熔融シリコン中のホウ素濃度が 1 質量 ppm 程度以下の状態で、新たに二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等を投入すると、B 分配比を大きくすることができ、B 除去において極めて有利である。

【0061】

次に、B 気化放散については、B 気化放散量を多くしたいのならば、熔融物全体の上部熔融表面の一部は熔融シリコンであることが望ましい。二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等を熔融シリコンに投入すると、これらは熔融シリコンの上に浮くし、両者から生成したスラグも熔融シリコンの上に浮く。これらは、少ないうちはルツボの周辺部に集まって浮いているか、もしくは島状になって浮いているが、量が多くなると熔融物表面全体を覆ってしまう。本発明者らの種々の実験によると、B 気化放散量を多くするためには、熔融物表面に熔融シリコンが見える状態にしておくことが重要である。例えば、直径と高さが同程度のルツボを用いた場合、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等の投入量が熔融シリコンの質量の 2 割程度までなら、一般的に表面の一部に熔融シリコンが現れている。このことから、例えば、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等の総量がシリコンの 2 倍量でスラグ精錬を行う場合、これらを一度に熔融シリコンに投入するのではなく、少量ずつ投入し、シリコン上のスラグ量がシリコンの 2 割となったところで、ルツボを傾ける等の操作により熔融シリコン上のスラグを排出し、ルツボ内を熔融シリコンのみとしてから、再度少量ずつ二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等を投入すればよい。このように、シリコンへの二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等の投入量がシリコンの 2 割以内であれば、上述したように熔融物表面には常に熔融シリコンが現れている。この操作を 10 回行えば、シリコンの 2 倍量の二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩が総量として投入されるが、熔融物表面の一部には常に熔融シリコンが露出していることとなり、B 気化放散量は増加する。熔融シリコン面が露出していることが B 気化放散量増加に有効であることの原因は不明であるが、本発明者らは次のように推定している。先に本発明者らの推定として、B の気化種が NaBO_2 である可能性に言及したが、例えば、この気化種が生成・気化する領域が、熔融シリコンと二酸化ケイ素及びアルカリ金属の炭酸塩等又はこれらから生成したスラグと大気との多相界面であると考え、この現象を説明することができる。ただ、熔融シリコン面が露出していることは B の気化放散に必須というわけではなく、あくまでも相対的に気化放散量の増加に効果を発揮するわけである。どの程度、気化放散量が増加するかは、実施例にて説明する。

【0062】

添加する二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等の割合としては、二酸化ケイ素中のケイ素元素のモル数がアルカリ金属の炭酸塩等中のアルカリ元素のモル数の 0.05~20 倍であることが好ましい。さらに好ましくは、0.2~4 倍の範囲である。これらの組成比の場合に、効率よく熔融シリコンから B を除去できる。

【0063】

二酸化ケイ素の形態としては、1 mm 以下の細かい粉末状のもの、数 mm 程度の粒状のもの、もっと大きい塊状のもの、又はこれらの混合物でも使用可能である。但し、大きすぎると反応に長時間を要するので、5 cm 程度以下のものが好ましい。

【0064】

アルカリ金属の炭酸塩等としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、又はこれらの水和物の 1 種又は 2 種以上を使用することができる。また、アルカリ金属の炭酸塩、該炭酸塩の水和物の形態としては、細かい粉状でも、塊状のものでも、フレーク状のものでも、又は、これらの混合物でも使用可能である。

【0065】

本発明を実施する場合の雰囲気としては、不活性雰囲気中でも、大気雰囲気中でもどちらでも良い。大気雰囲気では熔融シリコンが酸化されるように思われるが、実際に大気中で行ってみると、大気により酸化されるシリコン量は極少量である。

【0066】

雰囲気の圧力としては特段の制限は無いので、大気圧で行うことが容易である。

【0067】

つまり、本発明の実施に当たっては、簡便な大気炉を使用することが可能であり、熔融シリコンへの二酸化ケイ素中とアルカリ金属の炭酸塩等の添加も熔融面に投入するだけと

、非常に簡便に実施することができる。しかしながら、本発明を実施する条件は、大気圧に限定されるものではなく、減圧もしくは加圧下でも実施可能である。

【0068】

二酸化ケイ素中とアルカリ金属の炭酸塩等から生成したスラグと熔融シリコンとの分離法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、ルツボを傾け上部のスラグを排出し、熔融シリコンを残し、後に所定の鑄型等に熔融シリコンを移す方法でよい。また、装置は複雑となるが、ルツボの底に開閉可能な出湯口を設ければ、上部のスラグを残したまま、先に熔融シリコンのみを排出することも可能である。

【0069】

また、このような場合には、スラグの粘性が高い方が熔融シリコンのみを排出し易いが、この目的のために、スラグに若干の第三成分を添加することも有効である。例えば、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等の総量の1割程度の Al_2O_3 を添加すると、スラグ粘性は高くなり、シリコンとの分離性は良くなる。この場合、 Al_2O_3 自体はB除去に影響を与えないので、この目的に好都合である。 Al_2O_3 の他にも、融点が $1500^{\circ}C$ 程度より高い酸化物、及びそのような酸化物を生成する化合物が、この目的のために使用可能であり、酸化物として MgO 、 ZrO_2 、 CaO 等が該当する。ただ、よけいな添加物を加えることは、ルツボ内に添加物中に含まれるBを持ち込むことにもなるので、できればこのような第三成分は添加しないことが好ましい。添加するにしても、二酸化ケイ素とアルカリ金属の炭酸塩等の総量に対し質量で同量以下、好ましくは $1/2$ 以下が良い。

【実施例】

【0070】

(実施例1)

Bを12質量ppm含有する金属シリコン15kgを内径270mm・深さ250mmのカーボンルツボに入れ、大気中にて $1500^{\circ}C$ で溶解後、Bを1.5質量ppm含有する珪砂(SiO_2)を7.5kg、Bを0.3質量ppm含有する粉末状の Na_2CO_3 を7.5kg投入した。この投入量では、熔融物表面は全てスラグであった。30分後、直径8mmの石英管で熔融状態のシリコンとスラグを各数g吸い上げ、分析用のサンプルとした(以下、サンプルー1と呼ぶ)。次に、ルツボを傾け、上部のスラグのみを排出した。さらに、再び熔融シリコン上に珪砂を7.5kg、粉末状の Na_2CO_3 を7.5kg投入した。30分後、再び、直径8mmの石英管で熔融状態のシリコンとスラグを各数g吸い上げ、分析用のサンプルとした(以下、サンプルー2と呼ぶ)。最後にルツボを傾け上部のスラグのみを排出し、その後、別の鑄型にシリコンを排出し、冷却固化した。

【0071】

実験後、サンプリングしたシリコンとスラグを分析したところ、サンプルー1のシリコン中のB濃度は1.7質量ppm、スラグ中のB濃度は12質量ppm、サンプルー2のシリコン中のB濃度は0.29質量ppm、スラグ中のB濃度は3.2質量ppmであった。これより、サンプルー1でのB分配比は約7.1、サンプルー2のB分配比は約11であることが分かった。尚、鑄型中に排出したシリコン中B濃度は、サンプルー2のシリコン中のB濃度と同一であった。

【0072】

また、実験終了後のシリコンと排出したスラグからB総量を求めたところ、初期のB総量の約80%であり、約20%のBが気化したことが判明した。

【0073】

(比較例1)

実施例1で使用した珪砂15kgと Na_2CO_3 15kgを $1400^{\circ}C$ で溶解後、冷却固化したところ、約23.6kgのガラス状の固体を得た。これを数cmの塊に粉碎後、純水にて洗浄し、11.8kgずつに2等分し、精錬用スラグとした。

【0074】

この後は、実施例1と同様の手順であるが、Bを12質量ppm含有する金属シリコン

15 kg をカーボンルツボに入れ大気中にて 1500℃ で溶解後、上記精錬用スラグ 11.8 kg を投入した。30 分後、直径 8 mm の石英管で熔融状態のシリコンとスラグを各数 g 吸い上げ、分析用のサンプルとした（以下、サンプル 3 と呼ぶ）。次に、ルツボを傾け、上部のスラグのみを排出した。さらに、再び熔融シリコン上に上記精錬用スラグ 11.8 kg を投入した。30 分後、再び、直径 8 mm の石英管で熔融状態のシリコンとスラグを各数 g 吸い上げ、分析用のサンプルとした（以下、サンプル 4 と呼ぶ）。最後に、ルツボを傾け、上部のスラグのみを排出し、その後、別の鋳型にシリコンを排出し、冷却固化した。

【0075】

実験後、サンプリングしたシリコンとスラグを分析したところ、サンプル 3 のシリコン中の B 濃度は 4.8 質量 ppm、スラグ中の B 濃度は 10 質量 ppm、サンプル 4 のシリコン中の B 濃度は 2.3 質量 ppm、スラグ中の B 濃度は 4.8 質量 ppm であった。これより、サンプル 3、サンプル 4 の B 分配比は、共に約 2.1 であることが分かった。尚、鋳型中に排出したシリコン中の B 濃度は、サンプル 4 のシリコン中の B 濃度と同一であった。

【0076】

また、実験終了後の B 総量を求めたところ、初期の B 総量とほぼ同じであり、B の気化は認められなかった。

【0077】

このように、珪砂と Na_2CO_3 を予めスラグ化する点が異なるだけで、実施例 1 よりはるかに劣る結果となった。

【0078】

（比較例 2）

珪砂 (SiO_2) を投入せず、 Na_2CO_3 のみを 2 回投入したこと以外は、実施例 1 と全く同様の実験を行った。

【0079】

初回のサンプリング（サンプル 5）のシリコン中の B 濃度は 6.1 質量 ppm、スラグ中の B 濃度は 13 質量 ppm、2 回目のサンプリング（サンプル 6）のシリコン中の B 濃度は 3.3 質量 ppm、スラグ中の B 濃度は 7.5 質量 ppm であった。これより、サンプル 5 での B 分配比は約 2.1、サンプル 6 の B 分配比は約 2.3 であることが分かった。尚、鋳型中に排出したシリコン中の B 濃度はサンプル 6 のシリコン中の B 濃度と同一であった。

【0080】

また、実験終了後のシリコンと排出したスラグから B 総量を求めたところ、初期の B 総量の約 96% であり、約 4% の B が気化したことが判明した。

【0081】

このように、珪砂を添加せず Na_2CO_3 のみを添加すると、B 分配比、B 気化量とも、実施例 1 よりはるかに劣る結果となった。

【0082】

（実施例 2）

実施例 1 で得られた B 濃度 0.29 質量 ppm のシリコンに、さらに精錬を行った。実施例 1 と同様のカーボンルツボに実施例 1 で得られたシリコン 10 kg を入れ、大気中にて 1500℃ で溶解し、その後、B を 1.5 質量 ppm 含有する珪砂 (SiO_2) を 1 kg、B を 0.3 質量 ppm 含有する粉末状の Na_2CO_3 を 1 kg 投入した。この 1 回当たりの投入量では、熔融物の表面の半分程度は熔融シリコンが露出していた。30 分後、ルツボを傾け、上部のスラグのみを排出した。以上の、珪砂を 1 kg、 Na_2CO_3 を 1 kg 投入し、30 分後ルツボを傾け、上部のスラグのみを排出する操作を、合計 3 回行い、最後に別の鋳型にシリコンを排出し、冷却固化した。

【0083】

実験後、最後のシリコンを分析したところ、B 濃度は 0.06 質量 ppm、これに対応

するスラグ中のB濃度は0.71質量ppmであった。これより、分配比は約12であることが分かった。

【0084】

また、実験終了後のシリコンと排出したスラグからB総量を求めたところ、初期のB総量の約35%であり、約65%のBが気化したことが判明した。

【0085】

(実施例3)

Na_2CO_3 の代わりに、Bを0.5質量ppm含有する粉末状の Na_2CO_3 の一水塩を8.8kg投入したこと以外は、実施例1と全く同様の実験を行った。

【0086】

初回のサンプリング（サンプル7）のシリコン中のB濃度は1.6質量ppm、スラグ中のB濃度は13質量ppm、2回目のサンプリング（サンプル8）のシリコン中のB濃度は0.28質量ppm、スラグ中のB濃度は3.4質量ppmであった。これより、サンプル7でのB分配比は約8.1、サンプル8のB分配比は約12であることが分かった。尚、鑄型中に排出したシリコン中のB濃度は、サンプル8のシリコン中のB濃度と同一であった。

【0087】

また、実験終了後のシリコンと排出したスラグからB総量を求めたところ、初期のB総量の約80%であり、約20%のBが気化したことが判明した。

【0088】

(実施例4)

Na_2CO_3 の代わりに、Bを0.6質量ppm含有する粉末状の K_2CO_3 を9.8kg投入したこと以外は、実施例1と全く同様の実験を行った。

【0089】

初回のサンプリング（サンプル9）のシリコン中のB濃度は2.0質量ppm、スラグ中のB濃度は10質量ppm、2回目のサンプリング（サンプル10）のシリコン中のB濃度は0.29質量ppm、スラグ中のB濃度は2.8質量ppmであった。これより、サンプル9でのB分配比は5.0、サンプル10のB分配比は約9.7であることが分かった。尚、鑄型中に排出したシリコン中のB濃度は、サンプル10のシリコン中のB濃度と同一であった。

【0090】

また、実験終了後のシリコンと排出したスラグからB総量を求めたところ、初期のB総量の約80%であり、約20%のBが気化したことが判明した。

【0091】

(実施例5)

1回の投入量を、珪砂（ SiO_2 ）を9.0kg、粉末状の Na_2CO_3 を6.0kgに変えたこと以外は、実施例1と全く同様の実験を行った。

【0092】

初回のサンプリング（サンプル11）のシリコン中のB濃度は1.9質量ppm、スラグ中のB濃度は12質量ppm、2回目のサンプリング（サンプル12）のシリコン中のB濃度は0.29質量ppm、スラグ中のB濃度は3.2質量ppmであった。これより、サンプル11でのB分配比は6.3、サンプル12のB分配比は約11であることが分かった。尚、鑄型中に排出したシリコン中のB濃度は、サンプル12のシリコン中のB濃度と同一であった。

【0093】

また、実験終了後のシリコンと排出したスラグからB総量を求めたところ、初期のB総量の約85%であり、約15%のBが気化したことが判明した。

【産業上の利用可能性】

【0094】

本方法と一方向凝固法、真空溶解法を使用することにより、極めて安価に、金属シリコ

ンを太陽電池に使用可能な高純度シリコンに精製することができる。尚、得られた高純度シリコンは、太陽電池用のシリコン原料に限定されることなく、高純度シリコンを必要とする各種産業に利用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、金属シリコンから簡単な方法で安価に極めて効率よくホウ素を除去する。

【解決手段】 不純物としてホウ素を含有する金属シリコンを融点以上 2 2 0 0 ℃以下に加熱して熔融状態とした後、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を該熔融シリコンに添加することで、スラグを形成すると共に、シリコン中のホウ素を除去することを特徴とするシリコンからのホウ素除去方法である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 9 1 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 5 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

氏 名

新日本製鐵株式会社